

福島県山都鉱山産マンガン鉱石について

著者	南部 松夫, 鈴木 勝
雑誌名	東北大学選鉱製錬研究所彙報 = Bulletin of the Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University
巻	15
号	1
ページ	11-17
発行年	1959-08-31
URL	http://hdl.handle.net/10097/32339

福島県山都鉱山産マンガニ鉱石について

南部松夫* 鈴木 勝*

Mineral Composition of Manganese Ores from Yamato Mine, Fukushima Prefecture. By Matsuo NAMBU and Masaru SUZUKI.

The Yamato manganese deposits in biotite-granite found in Fukushima Prefecture, Japan, belong to epithermal fissure filling veins. In the upper zones of the deposits the ore consists of cryptomelane, pyrolusite, γ -MnO₂ and goethite, but in the lower zones, it consists of rhodochrosite and manganoan calcite. It is considered that the manganese dioxide minerals and goethite are altered from manganese carbonate minerals by weathering.

The minerals of this mine were studied by means of X-ray powder method and differential thermal and chemical analyses. X-ray powder patterns of γ -MnO₂ in this mine are similar to those of γ -MnO₂ I by Cole et al. The chemical formula of rhodochrosite is (Mn_{0.57}, Fe_{0.39}, Ca_{0.03}, Mg_{0.01}) CO₃ and one of the most iron-rich rhodochrosite produced in Japan.

(Received June 8, 1959)

1. 緒 言

天然に産する二酸化マンガニ鉱の鉱物組成は、これまで多くの鉱物学者によつて研究され、この結果、クリプトメレーン鉱、パイロルース鉱、ラムスデル鉱およびサイロメレーン鉱の4者が主な構成鉱物であることが知られている。また他方、人工二酸化マンガニは化学者特に電気化学者の研究によつて、 α -MnO₂, β -MnO₂, γ -MnO₂, γ -MnO₂ I, γ -MnO₂ II, manganous manganite δ -MnO₂ および ρ -MnO₂ 等の同質異像や変種が区別されている。その後これら人工二酸化マンガニと天然に産する鉱物の関係についての研究が行われ、現在では第1表のように考えられている。

第1表 人工 MnO₂ と二酸化マンガニ鉱物との関係

鉱 物 名	化 学 組 成	産 地	人 工 MnO ₂	産 地
クリプトメレーン鉱 (cryptomelane)	KMn ₈ O ₁₆	多 数	α -MnO ₂	—
パイロルース鉱 (pyrolusite)	MnO ₂	多 数	β -MnO ₂	—
ラムスデル 鉱 (ramsdellite)	MnO ₂	岩手県川井鉱山 ¹⁾ 愛媛県辻中鉱山 ¹⁾ 北海道畑野鉱山 ²⁾	γ -MnO ₂ γ -MnO ₂ I γ -MnO ₂ II MnO _{1.88}	岩手県野田玉川鉱山 ³⁾ 青森県岩崎鉱山 ⁴⁾ その他
バーネス 鉱 (birnessite)	(Na _{0.7} Ca _{0.3})Mn ₇ O ₁₄ · 2.8H ₂ O	北海道駒ヶ岳鉱山 ⁵⁾ 宮城県宮崎鉱山	δ -MnO ₂ manganous manganite	京都府立木鉱山 ¹⁾

なお本表に、産出の比較的稀なラムスデル鉱とバーネス鉱、および最近天然における産出が判明した γ 型 MnO₂ と δ -MnO₂ との本邦における産地を併記した。

天然に産する 黒色二酸化 マンガニ鉱には上記4 鉱 物 の 他 に、psilomelane, hollandite, coronadite, rancierite, brostenite, romanechite等が伴われることが報告され、また本邦新鉱物として轟石⁶⁾、石金石⁷⁾ および横須賀石⁷⁾ が記載されている。しかしこれらのうちの或るもの

選鉱製錬研究所報告 第301号

* 東北大学選鉱製錬研究所

1) 鶴飼保郎, 西村新一, 前田喬: 鉱物学雑誌, 2 (1946), 431.

2) 針谷宥: 鉱物学雑誌, 3 (1957), 565.

3) 南部松夫, 岡田広吉, 鈴木勝: 1959年日本鉱物学会講演.

4) 南部松夫, 岡田広吉: 青森県岩崎鉱山のマンガニ鉱物 (未発表).

5) 針谷宥, 原田準平: 鉱物学雑誌, 3 (1957), 300.

6) 吉村豊文: 地質雑. 41 (1934), 489.

7) 可児弘一, 田中豊: 電気化学, 7 (1939), 7.

は今後再検討が必要であるとされている。

本邦の二酸化マンガン鉱は、前記 2, 3 の新鉱物の記載などがあつたが、これらの鉱物の量は極めて少量であつて、大部分のものは粉状脆弱なものと緻密堅硬なものに区別され、前者は軟マンガン鉱、後者は硬マンガン鉱と呼ばれている。この分類は外観的な特徴を示すにとどまり、結晶学的な基礎を欠き、この意味での再吟味が強く望まれていた。しかるに最近になつてこの方面の研究が急速に進み、本邦の二酸化マンガン鉱の鉱物組成が漸次明らかにされつゝある。すなわち鶴飼保郎、西村新一および前田喬¹⁾は本邦数ヶ所の二酸化マンガン鉱を化学分析、X線粉末法および示差熱分析によつて研究し、パイロルース鉱、クリプトメレーン鉱、ラムスデル鉱および δ - MnO_2 を識別した。針谷有および原田準平⁵⁾は北海道のマンガン土を研究し、この鉱物組成はパイロルース鉱、クリプトメレーン鉱、バーネス鉱およびランシー石であることを明らかにした。また針谷有²⁾は北海道の第3紀層中の二酸化マンガン鉱を研究し、クリプトメレーン鉱、パイロルース鉱およびラムスデル鉱が主成分鉱物であることを示した。筆者、桜井欽一および岡田広吉⁸⁾は水マンガン鉱の仮像を有するパイロルース鉱の多くの例を示し、また筆者および岡田広吉⁹⁾は東北地方の二酸化マンガン鉱の鉱物組成について研究し、この過程で野田玉川鉱山より本邦新産のサイロメレーン鉱³⁾を発見し、かつ天然に多量の γ 型ラムスデル鉱³⁾が存在することを明らかにした。高橋維一郎¹⁰⁾は岩手県夏油鉱山よりクリプトメレーン鉱を、桜井欽一および高須新一郎¹¹⁾は礫石様鉱物を記載した。

本邦における最近の二酸化マンガン鉱の研究概要は以上のようなものであるが、研究は漸く緒についたのみというべきで、今後の解決を要する多くの問題が残されている。この方面に関する筆者等の総合的研究結果は別の機会に述べるが、本文では表題鉱山のマンガン鉱物について、2, 3の興味ある事実を見出したので、これらについて略述する。

2. 位置および交通

本鉱山の鉱区は福島県耶麻郡山都町と山形県南置賜郡中津川村に跨つている。磐越西線山都駅より一ノ戸川に沿うて約10km北上すると一ノ木部落に達し、この間定期バスを通じている。一ノ木部落より一ノ戸川のさらに上流約6kmの黒俣沢との合流点まではトラック道路が展けているが、こゝより鉱山までの5km余は徒歩によらねばならない。鉱床は一ノ戸上流小白布沢より中津川村の葡萄沢に至る小径附近の海拔800~1,000mの間に分布している。

本鉱山は昭和12年頃より岸本鉱業K.K.によつて大々的に稼行され、熱塩温泉まで索道を設置したが、後いくばくもなくして経済情勢の悪化と低品位化によつて休山のやむなきに至つた。しかしなお相当の鉱量が残存しているので今後の採鉱が期待されている。

3. 地質および鉱床

鉱山附近の地質は第1図に示されたように、粘板岩、砂岩およびチャートの互層よりなる古期堆積岩とこれを貫ぬく黒雲母花崗岩および古期堆積岩を不整合に被覆する第3紀層よりなつている。古期堆積岩は著しく擾乱し走向、傾斜は区々であるが、走向N30~60°E、傾斜50~70°Sを示す部分が多く、花崗岩との接触部附近は黒雲母ホーンフェルスに変つている。

鉱床は第2図に示されたように、黒雲母花崗岩中に胚胎する10数条の雁行性鉱脈群よりなつている。鉱床の走向は東西に近く、65~80°Sに傾斜している。本鉱床群のうちで、従来主として稼行されたものは、規模最大で南端に位置する鉱体である。この鉱脈の走向は局部的にN70~90°Eの間に变化するが、全体としてはN85°Eの方向に延び、70~85°Sに急傾斜している。走向延長は約200mで、脈巾は0.5~3mの間で膨縮している。この鉱床は上部より五中段、四中段、三中段、

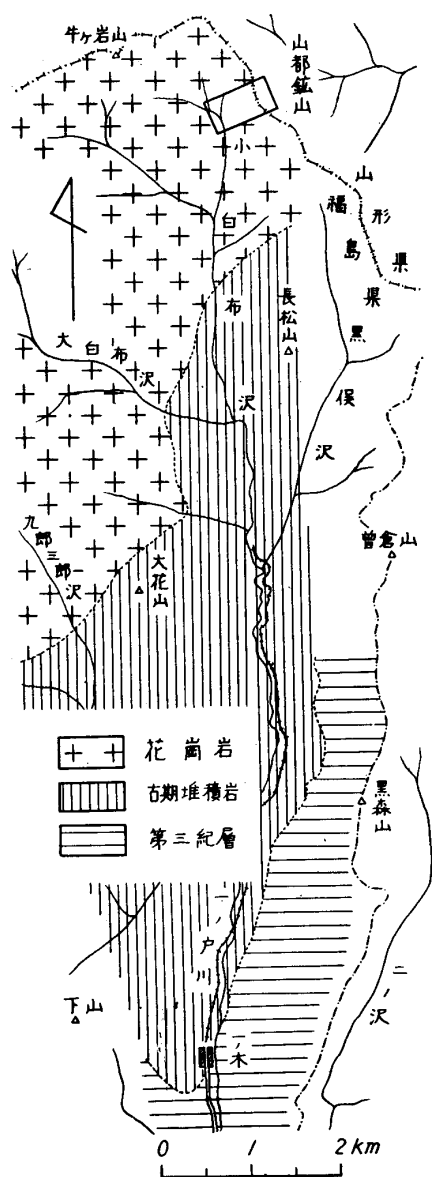
8) 南部松夫, 桜井欽一, 岡田広吉: 1958年日本鉱物学会講演。

9) 南部松夫, 岡田広吉: 岩石. 43 (1959), 108.

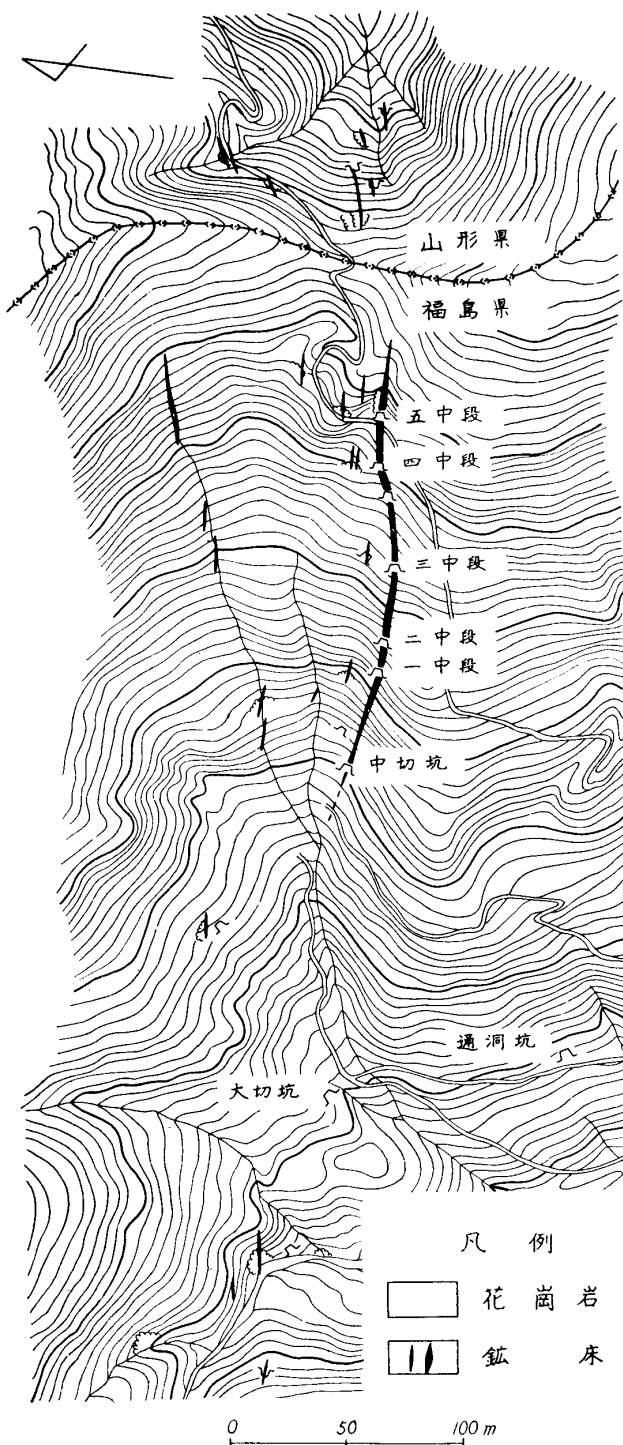
10) 高橋維一郎: 岩大工研報. 10 (1957), 24.

11) 桜井欽一, 高須新一郎: 鉱物学雑誌, 3 (1957), 241.

二中段，一中段および中切坑によつて開発された。さらに下部より通洞坑および大切坑が開口されたが，着脈しないで中止された模様である。坑道はいずれも崩壊し入坑不可能であるが，中切



第1図 鉱床位置および地質概図

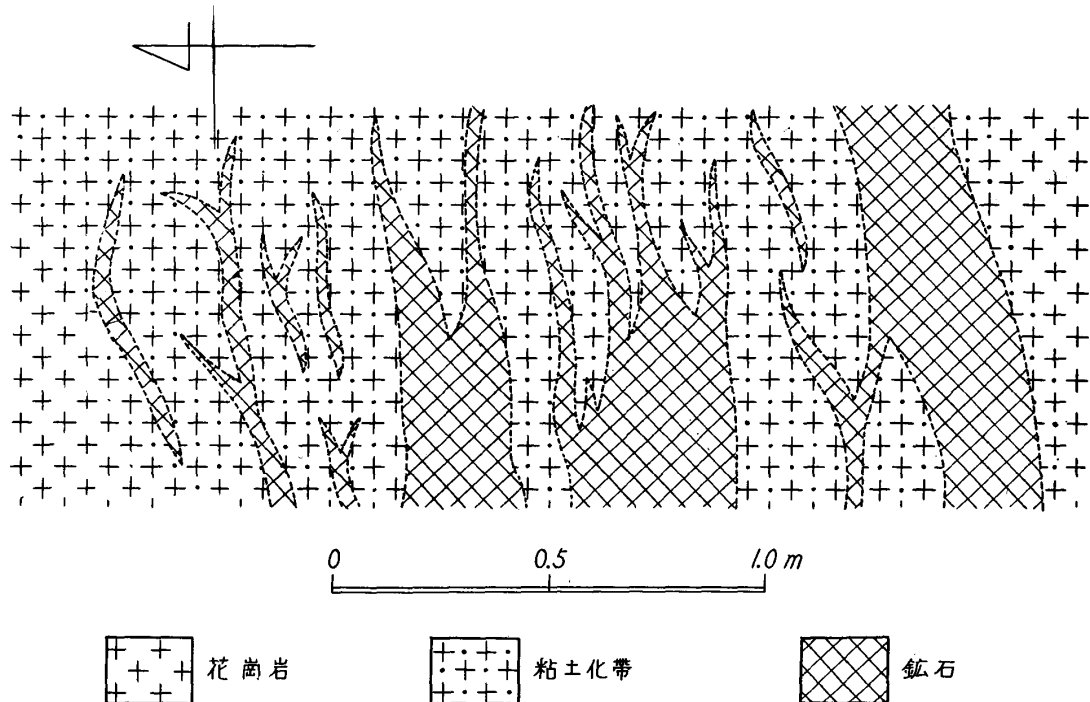


第2図 地質鉱床図

坑および一～五中段の坑口附近で鉱床の概略を窺うことが出来る。三中段坑口附近の露頭のスケッチを第3図に示した。図より明らかなように，鉱床は花崗岩の約2mの破碎帯中に数条の二酸化マンガン鉱がほぼ平行して賦存し，各脈はそれぞれ著しく分岐している。かつて採鉱された良質部は中石を混えないで巾3m以上に達したと伝えられているが，現在見られる多くのものは網状ないし鉱染状をなした低品位部である。破碎帯の花崗岩は熱水変質を蒙つて絹雲母，カオリンおよび石英を主とする粘土化帯を形成し，外側で新鮮な花崗岩に漸移している。

露頭附近の鉱石はいずれも二酸化マンガン鉱で，これに多少の褐鉄鉱，石英および粘土を混えている。また中切坑附近の畛中には多量の方解石と菱マンガン鉱がみられる。これらの鉱物は当時の従業員の談話によると中切坑より産した由である。また昭和12年頃本鉱山を調査された吉村

豊文¹²⁾は露頭附近でアンケル石を認められている。従つて本鉱床は方解石、菱マンガン鉱、アンケル石等のマンガンを含む炭酸塩鉱物を主とする浅熱水性裂隙充填鉱床が、その後の露天化作用



第3図 3中段坑口上部露頭スケッチ

によつて炭酸塩鉱物は分解し、マンガン分が二酸化マンガン鉱としてほぼ原位置に残留したものと思われる。もつとも吉村豊文は二酸化マンガン化は熱水変質作用によるもの(即ち河津型鉱床)と考えておられるが、坑内を観察し得ない現在、炭酸塩鉱物の二酸化マンガン化に及ぼした熱水溶液の影響を吟味することは困難である。

4. 炭 酸 塩 鉱 物

前述の如く本鉱山には炭酸塩鉱物として菱マンガン鉱と方解石を産する。両者の化学分析結果を第2表に示した。分析結果より FeCO_3 、 MnO_3 、 CaCO_3 および MgCO_3 のモル比を求めると、

第2表 2.3の含マンガン鉱物の化学分析

成 分	ラムスデル鉱	パイロルース鉱と 針鉄鉱との混合物	鉄菱マンガン鉱	方 解 石
MnO_2 (wt%)	53.09	61.37	—	—
Fe_2O_3 (")	30.94	28.77	0.36	—
Al_2O_3 (")	0.37	0.37	tr	—
FeO (")	—	—	22.03	1.77
MnO (")	2.75	1.73	30.21	1.96
CaO (")	0.15	0.10	1.49	51.29
MgO (")	tr	tr	0.24	0.98
BaO (")	0.15	0.10	—	—
Na_2O (")	tr	tr	—	—
K_2O (")	tr	tr	—	—
SiO_2 (")	3.95	1.15	8.64	—
CO_2 (")	—	—	36.62	43.85
$\text{H}_2\text{O}+$ (")	5.77	4.08	0.10	—
$\text{H}_2\text{O}-$ (")	2.76	2.29	0.40	0.12
合 計	99.93	99.96	100.09	99.97

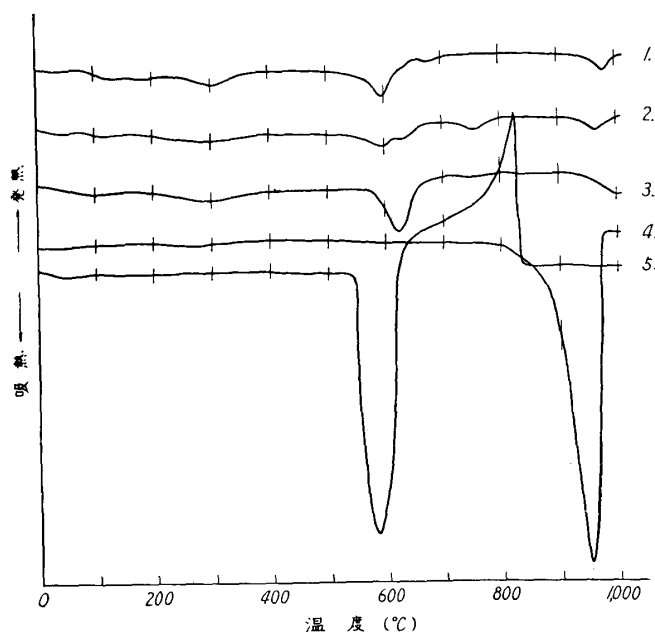
菱マンガン鉱は $38.72:57.15:3.23:0.90$ となり、方解石は $2.49:2.76:92.27:2.45$ となる。 MnCO_3

12) 吉村豊文, 白水晴雄, 広渡文利, 桑原寛, 大堀晋: 福島県のマンガン鉱床, 福島県地下資源資料, 12 (1953), 16.

の Mn は Fe^{++} によつて置換され、 MnCO_3 と FeCO_3 の間は連続した系をなすことが知られているが、この菱マンガン鉱は本邦で知られた最も鉄に富む *ferroan rhodochrosite* である。8.64% の SiO_2 は石英として混入し、 Fe_2O_3 0.36% は少量の褐鉄鉱を含んでいることを示している。方解石は MnO を 1.96% 含み、他に不純物としての鉱物を認めない。

2 鉱物の示差熱分析曲線を第4図の No. 4 および No. 5 に示した。方解石にはピーク温度 940°C の只 1 つの顕著な吸熱反応が認められる。この反応は方解石の解離 ($\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$) によるものである。菱マンガン鉱はピーク温度 575°C の吸熱反応と 820°C の発熱反応を有する。前者は CO_2 の離脱、後者は MnO の Mn_3O_4 化に帰因する。菱鉄鉱と菱マンガン鉱の示差熱分析曲線は極めてよく一致し、J.L. Kulp¹³⁾ 等によると後者のピークが約 50°C 高温側にずれることが指摘されている。したがつて本鉱山の菱マンガン鉱中には多量の鉄が含有されているので、No. 5 のピークは二重型になることが予想される。しかし菱鉄鉱のピーク温度は結晶度、結晶粒度および不純物の影響で大巾に変動すると思われるので、No. 5 の曲線は (Mn, Fe) CO_3 中の Mn と Fe が、偶然に、同じ温度で挙動したものとと思われる。

菱マンガン鉱の表面は一般に灰黒色の二酸化マンガング化および褐鉄鉱化を受けている。この部分を顕微鏡下に観察すると、菱マンガン鉱の鉱粒間隙や割目を満たして 2 次鉱物が充填している。(写真 1—1) 方解石の風化した表面も 2 次鉱物の汚染によつて茶褐色に変色している。(写真 1—2)



第4図 二酸化マンガング化および炭酸塩鉱物の示差熱分析曲線

- 1: ラムスデル鉱
- 2: パイロルース鉱とクリプトメレーン鉱の混合鉱
- 3: パイロルース鉱と針鉄鉱の混合鉱
- 4: 方解石
- 5: 鉄菱マンガン鉱

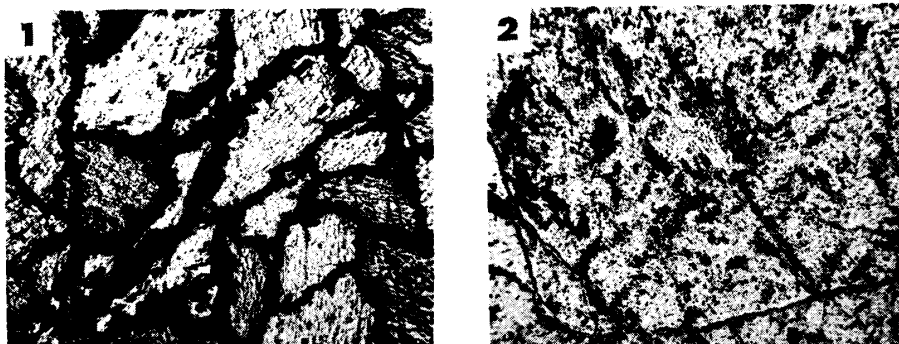


写真 1 変質炭酸塩鉱物の透過顕微鏡写真 ($\times 125$)

- 1: 針鉄鉱 (黒) に交代された鉄菱マンガン鉱 (灰)
- 2: 針鉄鉱および二酸化マンガング (黒) に交代されたマンガン方解石

5. 二酸化マンガング化

本鉱山の二酸化マンガング化はクリプトメレーン鉱 ($\text{KMn}_8\text{O}_{16}$)、パイロルース鉱 (MnO_2)、ラム

13) Kulp, J.L., H.D. Wright and R.J. Holmes: Am. Mineral. 34 (1949), 195.

スデル鉱 (MnO_2) および針鉄鉱 ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) である。ラムスデル鉱は一般に真黒色粉状をなすことが多く、パイロルース鉱とクリプトメレーン鉱は粗鬆堅硬体や腎状をなすものが多い。また針鉄鉱は赤褐色で粉状をなして二酸化マンガン鉱と密接に随伴している。

さてラムスデル鉱は1943年 Fleischer と Richmond¹⁴⁾ によつて新たに命名された鉱物であるが、彼等が定義の基礎とした X 線廻折線とよく合うラムスデル鉱は今まで数ヶ所でしか認められていない。針谷宥が示した北海道端野鉱山のものはこのよい 1 例である。筆者等がこれまでしらべた東北地方のラムスデル鉱の X 線粉末廻折線は正規のものに較べると、数が甚だ少なく、かつ著しく拡散し、むしろ $\gamma\text{-MnO}_2$ に近いものゝみである。本鉱山のものもこの例に洩れない。Cole

等¹⁵⁾ は $\gamma\text{-MnO}_2$ をラムスデル鉱の低結晶度のものとし、両者の中間に $\gamma\text{-MnO}_2\text{I}$, $\gamma\text{-MnO}_2\text{II}$ の存在を認めている。これらの廻折線と本鉱山のラムスデル鉱の廻折線を比較したのが第 3 表である。本表より明らかなように本鉱山のものは Cole 等の $\gamma\text{-MnO}_2\text{I}$ に近いものであることが諒解されよう。すなわち本鉱山のものは正規のラムスデル鉱よりはるかに低結晶度を示し、正確には γ 型ラムスデル鉱と呼ぶべきものである、化学分析結果を第 2 表に併記した。大部分は MnO_2 であるが 30% を越える Fe_2O_3 と約 4% の SiO_2 を含んでいる。前者は針鉄鉱、後者は石英の混入によるものである。また示差熱分析曲線を第 4 図 No. 1 に示した。

590°C と 975°C にやゝ顕著な発熱ピークを有している。これらはそれぞれ $2\text{MnO}_2 \rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{O}$, $3\text{Mn}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{Mn}_3\text{O}_4 + \text{O}$ の 2 段の脱酸素に由来する。

なお肉眼的に特徴のある 3 種のマンガング石の X 線粉末廻折線を第 4 表に掲げた。この結果、褐色緻密のものはパイロルース鉱と針鉄鉱よりなり、黒色緻密の鉱石はパイロルース鉱とクリプトメレーン鉱よりなり菱マンガング石の表相部の褐色鉱物は針鉄鉱であることが判明した。X 線的にパイロルース鉱と針鉄鉱の混合鉱の化学分析結果を第 2 表に掲げた。X 線による結果とよく調和する結果

第 3 表 ラムスデル鉱と各種 $\gamma\text{-MnO}_2$ の面間距離の比較

$\gamma\text{-MnO}_2$		$\gamma\text{-MnO}_2\text{I}$		ラムスデル鉱		$\gamma\text{-MnO}_2\text{II}$	
$d(\text{\AA})$	<i>I</i>	$d(\text{\AA})$	<i>I</i>	$d(\text{\AA})$	<i>I</i>	$d(\text{\AA})$	<i>I</i>
4.02	s(d)	3.94	s	4.12	m(d)	4.38	m
2.53	vw	2.57	w	2.67	w	3.82	ms
		2.41	m	2.41	m	2.68	w
		2.33	vw			2.42	ms
2.10	ms	2.11	ms	2.18	m	2.34	w
						2.12	s
1.62	vs	1.62	vs	1.63	s	2.05	w
				1.54	vw(d)	1.63	s
1.38	w	1.41	vw	1.38	w	1.59	w
		1.37	vw			1.43	vw
						1.35	vw
		1.25	vw			1.31	vw

第 4 表 2, 3 のマンガング石の X 線粉末廻折線

パイロルース鉱と針鉄鉱との混合鉱			クリプトメレーン鉱とパイロルース鉱との混合鉱			菱マンガング石と針鉄鉱との混合鉱		
$d(\text{\AA})$	<i>I</i>	備考	$d(\text{\AA})$	<i>I</i>	備考	$d(\text{\AA})$	<i>I</i>	備考
4.18	vs	G	6.99	w	C	4.12	w(d)	G
3.37	s	G	4.98	vw	C	3.67	vw	R
3.12	s	P	4.03	w		3.38	w	G
2.66	m	G	3.14	m	P C	2.84	vs(b)	G R
2.42	s	P G	2.41	s	P C	2.49	m(d)	G
2.21	w	P G	2.15	m	P C	2.40	w	R
2.12	w	P	1.84	m	C	2.18	s	G R
1.82	w	G	1.64	m	P	1.99	w	G R
1.69	m	G	1.55	m	P C	1.82	vw	G
1.66	vw	G	1.43	m	P C	1.75	s	G R
1.62	s	P G	1.36	m(d)	C	1.68	m(d)	G
1.55	m	P	1.30	w	P C	1.53	vw(d)	G R
1.48	vw	G				1.43	w(bd)	G
1.43	vw	P G				1.37	w	R
1.37	m	P				1.30	vw	G
1.34	vw	G				1.13	vw	R
1.30	m	P				1.09	w	R
1.25	w	G				1.08	vw	R
1.22	vw	G						
1.20	w	G						
1.18	w	G						
1.08	w	G						
1.05	w	P G						
1.03	w	G						
1.01	w	P						

P : パイロルース鉱 ; G : 針鉄鉱 ;

C : クリプトメレーン鉱 ; R : 菱マンガング石

14) Fleischer, M. and W.E. Richmond : Econ. Geol. 38 (1943), 269.

15) Cole, W.F., A.D. Wadsley and A. Walkley : Trans. Electrochem. Soc. 92 (1947), 133.

が得られた。また X 線的にパイロルース鉱とクリプトメレーン鉱よりなる鉱石と、パイロルース鉱と針鉄鉱の混合物よりなる鉱石の示差熱分析曲線をそれぞれ第 4 図の No. 2, No. 3 として掲げた。No. 2 の 630°C の吸熱ピークおよび No. 6 の 625°C の吸熱ピークは MnO_2 の Mn_2O_3 への変化による。No. 2 の 965°C の吸熱ピークおよび No. 3 の 1,000°C の吸熱ピークは Mn_2O_3 の Mn_3O_4 への変化に由来する。No. 3 の 300°C 前後のなだらかな吸熱ピークは針鉄鉱の脱水によるものと思われる。No. 2 の 760°C の吸熱ピークはクリプトメレーン鉱の混入に帰因するであろう¹⁶⁾。No. 2 の 590°C の吸熱ピークは X 線では確かめられないが、ラムスデル鉱の混入によるものと解釈される。

なお本鉱山の二酸化マンガニ鉱は電池用としては不適當とされ、すべて「金属」として使用されて来た。この主な理由は第 2 表に示されたように多量の鉄を含むためであろう。

6. 総 括

(1) 山都鉱山は黒雲母花崗岩中に胚胎する 10 数条の雁行性脈状二酸化マンガニ鉱床よりなる。

(2) 地表に近い部分の鉱石は二酸化マンガニ鉱のみよりなるが、深部では炭酸塩鉱物が豊富になる。前者はラムスデル鉱、クリプトメレーン鉱、パイロルース鉱、褐鉄鉱および石英の 5 者が主構成鉱物であり、後者は鉄菱マンガニ鉱およびマンガニ方解石よりなっている。

(3) ラムスデル鉱の X 線粉末廻折線は正規のものより数が少なく、かつ著しく拡散し、Cole 等の $\gamma\text{-MnO}_2\text{I}$ に近いので、 γ 型ラムスデル鉱と呼ぶべきものである。

(4) 菱マンガニ鉱の化学組成は $(\text{Mn}_{0.57}, \text{Fe}_{0.39}, \text{Ca}_{0.03}, \text{Mg}_{0.02}) \text{CO}_3$ で、本邦で知られた最も鉄に富む ferroan rhodochrosite に属する。

(5) 本鉱床は鉱石の分布状態や含マンガニ炭酸塩鉱物の二酸化マンガニ化および褐鉄鉱化等の事実より、含マンガニ炭酸塩を主とする浅熱水性裂隙充填鉱床が露天化作用を受けて、二酸化マンガニ鉱および針鉄鉱を主とする残留鉱床を形成したものと考えられる。二酸化マンガニ化および褐鉄鉱化に熱水溶液が参与したか否かは、坑内が崩壊している現在、何ともいえない。

(6) 本鉱山の二酸化マンガニ鉱は主な原鉱物と考えられる菱マンガニ鉱が鉄に富むため、含鉄量が 20~30% に達し、乾電池用としては不適當である。

本鉱山を調査する機会を与えられた福島県当局に謝意を表する。なお現地調査に協力された福島県開発課大堀晋技師および実験の援助をして下さった本所岡田広吉講師に深謝する。

16) Kulp, J.L. and J.N. Perfett : Mineral. Mag. 29 (1950), 239.